ÜBER DIE WÄRMELEITUNG VON ÄTHYLEN UND KOHLENOXYD.

INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE
DER HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT DER
VEREINIGTEN
FRIEDRICHS-UNIVERSITÄT
HALLE-WITTENBERG

VORGELEGT VON

WILHELM KREY
AUS WITTINGEN.

ACAD. LUGD BAT. BIBL.

HALLE a. S.
DRUCKEREI WILHELM WEIS, LEIPZIG
1912.

REFERENT:
GEH. REG.-RAT PROF. DR. E. DORN.

DEM ANDENKEN
MEINER MUTTER UND MEINEM VATER!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544727_0088

INHALTS-VERZEICHNIS

	Seite
Einleitung	7— 9
I. Beschreibung der Methode und der Apparate	9—11
II. Konstanten der Apparate	11—12
III. Versuchsanordnung	12—15
IV. Theoretisches	15—16
V. Strahlung	16—17
VI. Herstellung des Äthylens	18—19
VII. Ausführung der Versuche mit Äthylen	19—27
VIII. Herstellung des Kohlenoxyds	27—28
IX. Versuche mit Kohlenoxyd	28—35
X. Untersuchung der Fehlerquellen	35—36
XI. Vergleichung der Ergebnisse mit der Theorie	36—38
XII. Zusammenfassung der Ergebnisse	38

EINLEITUNG.

Die Leitung der Wärme in Gasen erfolgt nach der kinetischen Gastheorie durch Übertragung molekularer Energie von Molekül zu Molekül. Bei einatomigen Gasen ist die Mitwirkung einer intramolekularen Energie ausgeschlossen, während sie bei mehratomigen die Übertragung beeinflusst.

Die Koeffizienten der Wärmeleitung und der inneren Reibung und die spezifische Wärme bei konstantem Volumen sind durch die Gleichung verbunden:

$$k = f \cdot \eta \cdot c_v .$$

In dem Faktor f spiegelt sich unsere ganze Ungewissheit über die Beteiligung der Atomenergie bei der Wärmeleitung wieder. Wenn Boltzmann[1]) sie vollständig ausscheidet, erhält er für f den Wert

$$\frac{15}{4}(\Gamma - 1).$$

Hierin bedeutet Γ das Verhältnis $\frac{c_p}{c_v}$ der beiden spezifischen Wärmen. Berechnet man hiernach f für die einatomigen Gase Argon und Helium, welche für $\Gamma = {}^5/_3$ besitzen, so bekommt man

[1]) Pogg. Ann. 1876, Band 157, S. 459.

in der Tat einen Wert, der mit dem experimentell gefundenen übereinstimmt; beide liefern $f = 2{,}5$[1]).

Aber schon die zweiatomigen Gase, Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff, gehorchen diesem Satze Boltzmanns nicht mehr. Günther[2]) findet für diese Gase die folgenden Werte: $f = 1{,}921$, 1,959, 1,907, während sie nach obiger Gleichung 1,486, 1,506 und 1,532 sein sollten.

In seiner weiteren Erörterung folgt Boltzmann Maxwells Hypothese, dass die intramolekulare Energie gerade so schnell fortgepflanzt werde, wie die der progressiven Bewegung, und eruiert f (konstant) $= 2{,}5$. Doch entsprechen nach den bisherigen Forschungen diesem Faktor nur die einatomigen Gase. Die Theorie gibt bis jetzt nur einen Anhalt über die Grenzen, in denen sich f mutmasslich bewegt, und zwar ist

$$0{,}5 < f < 2{,}5$$[3]).

O. E. Meyer führt als Wert f (konstant) $= 1{,}6027$[4]) an, der sich auf der von P. Neugebauer sorgfältig ausgeführten Rechnung des für f gefundenen Integrals stützt. Aber wie schon angedeutet, eine Konstanz von f wird kaum in Frage kommen können. Vielmehr scheint erwiesen zu sein, dass f von der zu einer Molekel vereinigten Atomzahl abhängig ist, derart, dass es mit wachsender Atomzahl abnimmt. Kohlensäure (CO_2)[5]) und Methan (CH_4)[6]) weisen für f nur 1,59 auf. In

[1]) W. Schwarze, Inaug.-Diss., Halle 1902; u. Beibl. z. d. Ann. d. Phys. 1903. Bd. 27, S. 442. Auch Ann. selbst. 4. Folge, Bd. 11, 1903, S. 303.

Vgl. auch Chapman, Phil. Tr. of the Royal Society of London. A, 211, 433.

[2]) P. Günther, Inaug.-Diss., Halle 1906, S. 46.

[3]) O. E. Meyer, Kinet. Theorie d. Gase, 2. Aufl. 1899, S. 284.

[4]) O. E. Meyer, Kinet. Theorie d. Gase, 2. Aufl. 1899, Mathem. Zus. S. 128.

[5]) A. Schleiermacher, Wied. Ann. Bd. 34, 1888, S. 646.

[6]) E. Ziegler, Inaug.-Diss., Halle 1904, S. 37.

welcher Weise jedoch die Zahl der Atome zu berücksichtigen ist, harrt noch der Lösung. Boltzmanns Bestimmungsgleichung

$$f = \frac{15}{4}(\Gamma - 1)$$

entspricht jedenfalls nicht den tatsächlichen Verhältnissen, obwohl durch die Einführung von $\frac{c_p}{c_v}$ der Atomzahl am ehesten Genüge getan ist, da sich das Verhältnis der spezifischen Wärmen mit der Atomzahl ändert.

Auf Anregung und mit liebenswürdiger Unterstützung des Herrn Prof. Dr. Dorn unternahm ich es, zur Beschaffung von weiterem Zahlenmaterial für die Behandlung der Frage, ein mehratomiges und ein zweiatomiges Gas, Äthylen (C_2H_4) und Kohlenoxyd (CO), zu untersuchen, für die nur die Beobachtungen von Winkelmann[1]) aus dem Jahre 1875 vorliegen[2]).

I. Beschreibung der Methode und der Apparate.

Zu dieser Arbeit sind dieselben Apparate verwandt worden, deren sich Schwarze, Günther und Wachsmuth schon mit Erfolg bedient haben. Sie sind entsprechend der von Schleiermacher[3]) angegebenen Methode eingerichtet, nach welcher die Leitfähigkeit der Gase im stationären Zustande,

[1]) Pogg. Ann. 1875, Bd. 156, S. 527.

[2]) Zu derselben Zeit, während der ich vorliegende Wärmeleitungsbeobachtungen anstellte, untersuchte Herr Zimmer die Reibungskoeffizienten beider Gase. Seine sorgfältig ermittelten Resultate wurden am Schlusse dieser Arbeit zur Vergleichung mit der Theorie benutzt.

[3]) Wied. Ann. 1888, Bd. 34, S. 623.

unabhängig von der spezifischen Wärme des wärmeabgebenden Körpers und ihrer etwaigen Änderung mit der Temperatur gemessen werden kann.

In der Achse eines Glasrohres, welches das zu untersuchende Gas aufnimmt, ist ein Platindraht ausgespannt, welcher durch einen galvanischen Strom erwärmt wird. Wird die äussere Glaswand auf konstanter Temperatur gehalten, so bildet sich in kurzer Zeit ein stationärer Zustand aus, derart, dass der Platindraht ebensoviel Wärme abgibt, als in ihm erzeugt wird. Wenn nun Stromstärke und Widerstand gemessen werden, so erhält man nach dem Joule'schen Gesetz die in der Zeiteinheit im Drahte entwickelte Wärmemenge. Aus dem Widerstande des Platindrahtes und dem Temperaturkoeffizienten der Widerstandsänderung ist der Überschuss der Temperatur des Drahtes über der des Bades, also auch der Glaswand zu ermitteln. Wird ferner von der im Drahte entwickelten Wärmemenge der durch Strahlung fortgepflanzte Teil, dessen Bestimmung in einem späteren Abschnitte mitgeteilt wird, subtrahiert, so ergibt sich die allein durch Leitung übergeführte Wärmemenge. Aus dieser, der Temperaturerhöhung und den Konstanten des Platindrahtes und des Glasrohres ist dann der Koeffizient der Wärmeleitung zu berechnen. Herr Prof. Dr. Dorn stellte mir alle notwendigen Apparate gütigst zur Verfügung. Der Apparat I war schon von Schwarze verwandt worden, während Apparat II noch nicht zu praktischer Verwertung gelangt war. Apparat II ist genau nach dem Vorbild von I angefertigt; es gelten also für beide die beschreibenden Worte von Schwarze[1]):

„In der Achse eines Glasrohres GG_1[2]) ist ein dünner Platin-

[1]) W. Schwarze, Inaug.-Diss., Halle 1902, S. 6.

[2]) Fig. 1.

draht ausgespannt; an a ist ein dickerer Platindraht, an a^1 eine Stahl- und darin befindliche Kupferdrahtspirale und an deren Enden ebenfalls ein dickerer Platindraht p^1 angelötet. Die Stahlfeder ist leicht gespannt und zieht den Draht aa^1, wenn er durch den galvanischen Strom erwärmt wird und sich ausdehnt, wieder straff, sodass er immer in der Achse der Röhre bleibt.

Sämtliche Lötungen sind mit Feingold ausgeführt. Die noch dünneren Platindrähte e und e^1 sind an den Enden vorher galvanisch vergoldet, einmal um den Draht $a\,a^1$ herumgeschlungen und dadurch angelötet, dass man den Draht $a\,a^1$ durch einen starken galvanischen Strom zum Glühen brachte. Hierdurch wird die Lötstelle sehr fein und der Draht $a\,a^1$ am wenigsten beschädigt. e und e^1 sind an ihren Enden wieder an dickere Platindrähte angelötet.

Die dickeren Platindrähte sind in Glas eingeschmolzen und darüber Röhren angesetzt, die zur Aufnahme von Quecksilber dienen. Die Röhre p führt zur Luftpumpe. Die beiden verwendeten Apparate wurden von F. O. R. Götze, Leipzig, hergestellt."

II. Konstanten der Apparate.

Wie oben erwähnt, war der Apparat I schon von Schwarze benutzt worden; seine Konstanten wurden daher dessen Arbeit[1]) entnommen. Zur Herstellung des Apparates II wurde eine von Günther kalibrierte Glasröhre und ein von demselben kalibrierter Platindraht verwandt. Der Widerstand bei 0^0 wurde auch bei Apparat I aufs neue gemessen. Es zeigte sich eine

[1]) W. Schwarze, Inaug.-Diss., Halle 1902, S. 7.

ziemlich erhebliche Abweichung von dem Werte, den Schwarze fand.

	App. I.	App. II.
Länge des Platindrahtes . . .	420,2 mm	472,3 mm
Länge zwischen den Elektroden	340,23 „	365,64 „
Durchmesser des Drahtes . . .	0,4038 „	0,4014 „
Länge der Elektroden	15,0 „	43,0 „
Durchmesser der Elektroden .	0,1 „	0,1 „
Lichter Durchmesser der Röhre	23,710 „	15,663 „
Dicke der Glaswand	0,849 „	0,930 „
Widerstand bei w_0 bei O° . .	0,47058 Ω	0,56602 Ω

III. Versuchsanordnung.

Die beiden Apparate sind horizontal und parallel an zwei Stativen befestigt und befinden sich in einem Weissblechkasten von ungefähr 15 l Inhalt, der zur Aufnahme des Bades konstanter Temperatur dient. Die Stative und das Fussgestell des Kastens ruhen auf einem Tisch, welcher zur Vermeidung von Erschütterungen auf einer auf das Kellergewölbe aufgemauerten Steinplatte steht. Ein Aufbau von Leinewand, der mit dem Abzug verbunden ist, umgibt alles dicht, um die Wasserdämpfe abzuleiten und so daran zu verhindern, dass sie die Galvanometer schädigen.

Ein **U**-förmiges Rohr[1]) vereinigt die Zuleitungswege zu beiden Apparaten zu einem Rohr, so dass beide das Gas immer unter

[1]) Fig. 3.

demselben Drucke enthalten. Hinter dem **U**-Rohr befindet sich ein Trockensystem von Phosphorpentoxyd zur Zurückhaltung etwaiger Feuchtigkeit. Ihm schliesst sich zur Absorption von Quecksilberdämpfen ein mit Blattgold und Blattsilber gefülltes Rohr R_2 an. Die Verbindung zur Quecksilberluftpumpe nach Töpler-Hagen stellt sodann eine Kundtsche Glasfeder her. Eine zweite Glasfeder setzt die Pumpe mit dem äusseren Röhrensystem in Konnex.

Dieses besteht aus einem senkrechten **U**-Rohre, das man durch Heben einer Glaskugel K mit Quecksilber füllen kann. Die Bedeutung dieses Verschlusses liegt darin, dass auf diese Weise jeder mit Fett gedichtete Hahn vermieden und eine Verunreinigung des Gases während der Versuche ausgeschlossen ist. Dem Quecksilberverschluss folgt ein Phosphorpentoxyd-Rohr R_3 und ein durch zwei Glashähne, H_1 und H_2, eingeschlossenes kurzes Glasrohr, durch welches die allmähliche Einführung des Gases möglich ist. Ein drittes Trockenrohr R_4 verbindet den Gesamtapparat mit der Saletschen Pipette S, die das zu untersuchende Gas enthält.

Die Erwärmung des Platindrahtes geschah durch einen galvanischen Strom, der einer Batterie von einem, bezw. zwei Akkumulatoren entnommen wurde. Im Hauptstromkreis[1]) befand sich ausser dem Platindrahte und der Batterie ein Präzisionsamperemeter von Siemens & Halske, ein Regulierwiderstand, eine in der physikalisch-technischen Reichsanstalt geprüfte Wolffsche Widerstandseinheit aus Manganin und ein Kommutator. Der Widerstand der Einheit, die in einem Petroleumbade hing, war bei 22,2° Cels. genau 1 Ohm[2]); die geringen Änderungen mit der Temperatur wurden in Rechnung

[1]) Fig. 2.

[2]) J. Wachsmuth, Inaug.-Diss., Halle 1907, S. 14.

gezogen. Auf der Skala des Amperemeters konnten Stromstärken bis zu 0,0001 Amp. abgelesen werden.

Die Widerstandsbestimmung des Platindrahtes geschah vermittels eines Differentialgalvanometers nach Du Bois-Rubens, welches auf einer in die Wand eingemauerten Steinplatte Aufstellung gefunden hatte. Die eine Hälfte des Galvanometers war mit den Elektroden, die andere mit der Einheit verbunden, und zwar so, dass beide Hälften entgegengesetzt durchströmt wurden. In die Abzweigung von der Einheit zum Galvanometer war ein Rheostat eingeschaltet. Als solcher wurde auch zu vorliegender Arbeit der von Herrn Professor Dorn entworfene und geprüfte Kurbelrheostat aus Manganin verwendet, der schon bei den vorhergehenden Untersuchungen benutzt worden war.

Die Widerstände der Galvanometerhälften schwankten mit der Zimmertemperatur, sodass sie vor und nach jedem Versuche vermittels eines zweiten einfachen Panzergalvanometers und des als Messbrücke dienenden Kurbelrheostaten von neuem bestimmt werden mussten. Ihre Werte für die dazwischen liegende Zeit wurden durch Interpolation ermittelt. Die Widerstandsänderungen waren bei den Versuchen mit Eis auch in den heissen Sommertagen gering, während sie bei den Versuchen mit siedendem Wasser erheblich grösser ausfielen. Der Kurbelrheostat gestattete eine Einstellung bis auf 0,1 Ohm; weitere Dezimalen wurden durch Interpolation gefunden. Die Widerstände der Galvanometerhälften betrugen je ca. 1400 Ohm, waren aber unter sich ungleich.

Die Schliessung der Abzweigungen geschah durch zwei vernäpfige Kommutatoren, von denen der eine parallele, der andere gekreuzte Bügel hatte[1]). Durch diese Anordnung war

[1]) s. Fig. 2.

es möglich, die Galvanometerhälften auszutauschen und neben dem Kommutieren im Hauptstromkreise auch auf diese Weise die Wirkung etwaiger Thermoströme zu beseitigen.
Bei der Bestimmung von w_0 betrug die Stromstärke ungefähr 0,03 Amp., bei den Wärmeleitungsversuchen 0,35-0,53 Amp.

IV. Theoretisches.

Die rechnerische Verwertung der Beobachtungen geschah nach der Formel[1])

$$k = \frac{L}{u - u'} \cdot \frac{ln \left(\frac{r_2}{r_1} \right)}{2\pi l} \cdot$$

Hierin bedeutet:

k den Wärmeleitungskoeffizienten,
L die durch Leitung übergeführte Wärmemenge,
u die Temperatur des Drahtes,
u' die Temperatur des Bades,
r_1 den Radius des Drahtes.
r_2 den inneren Radius der Glasröhre,
l die Länge des Drahtes,
L wurde dadurch gefunden, dass von der gesamten im Draht entwickelten Wärmemenge

$$Q = 0{,}239 \cdot i^2 \cdot w_u$$

die Strahlung subtrahiert wurde:

$$L = Q - S_u \cdot$$

Die Strahlung war gleich der im Vakuum im Drahte erzeugten und übergeführten Wärmemenge:

$$S_u = Q = 0{,}239 \cdot i^2 \cdot w_u \cdot$$

[1]) S. u. A. W. Schwarze, Inaug.-Diss., Halle 1902, S. 10 u. 11.

Die Temperatur u des Drahtes ergab sich aus den gefundenen Widerständen und w_0 mittels der Formel:

$$w_u = w_o \ (1 + \alpha \cdot u) \cdot$$

Als Temperaturkoeffizient wurde der von Günther[1]) ermittelte Wert beibehalten:

$$\alpha = 0{,}0020886 - 0{,}00000025 \cdot u \cdot$$

Wegen der Ungleichheit der Galvanometerhälften wurden die Widerstände nach der Formel[2])

$$x = \Omega \sqrt{\frac{(w_1 + x')\ (w_2 + x')}{(w_1' + \Omega)\ (w_2' + \Omega)}}$$

berechnet. w_1 und w_2 sind die Widerstände der Galvanometerrollen, w_1' und w_2' die Summen aus w_1 bezw. w_2 und dem in diesem Stromzweige liegenden Rheostaten. x' ist ein Näherungswert, für Apparat I 0,47, für Apparat II 0,57.

V. Strahlung.

Zur Bestimmung der durch Strahlung fortgeführten Wärmemenge war die Erreichung eines hohen und dauernden Vakuums erforderlich. Während der Evakuierung wurden daher die Apparate im Bade von siedendem Wasser erhitzt und ein Strom von ca. 1 Amp. durch den Platindraht geschickt. Dieses wurde einige Tage hindurch wiederholt. Nachdem dann die Apparate drei Tage über unberührt gestanden hatten, zeigte sich, dass sie ein hohes Vakuum hielten. Während der Strahlungsversuche wurde die tiefste Biegung der Kundtschen Glasfeder[3]) zwischen Apparat und Pumpe in ein Becherglas fester Kohlensäure gesteckt, um Quecksilberdämpfe zu kondensieren. Das Vakuum wurde bei den Beobachtungen ständig nachgeprüft.

[1]) P. Günther, Inaug.-Diss., Halle 1906, S 19.
[2]) P. Günther, Inaug.-Diss., Halle 1906, S. 16 und 17.
[3]) S. Fig. 3.

Für Apparat I lagen die Daten von Schwarze vor; die zur Kontrolle ausgeführten Versuche ergaben eine gute Übereinstimmung mit ihnen. Für Apparat II wurde die Strahlung neu bestimmt.

In den folgenden Tabellen sind die vom Drahte ausgestrahlten Wärmemengen S in Grammkalorien pro Sekunde nebst den zu ihnen gehörigen Temperaturen des Drahtes (u) und des Bades (u') enthalten.

Tabelle I. Apparat I.

	$u' = 0^0$			$u' = 99{,}8^0$	
u	S in Grammkal. pro Sek. [1])	S in Grammkal. pro Sek. [2])	u	S in Grammkal. pro Sek. [1])	S in Grammkal. pro Sek. [2])
4,85°	0,0002955	0,0002950	103,72°	0,000676	
7,89°	4868	4809	109,55°	1469	0,001469
12,28°	7590	7489	116,11°	2410	

Tabelle II. Apparat II.

	$u' = 0^0$		$u' = 100^0$
u	S in Grammkal. pro Sek.	u	S in Grammkal. pro Sek.
1,95°	0,0001222	104,97°	0,000870
4,89°	2792	109,62°	1528
8,58°	5007	114,32°	2247
13,53°	7992		

[1]) Entnommen W. Schwarze, S. 14

[2]) Kontrollversuche.

VI. Herstellung des Athylens.

Bei der Herstellung des Äthylens hielt ich mich an die Methode J. S. Newth, wie sie Wilhelm Kessler[1]) ausführlich beschreibt.

In einer Wurtzschen Flasche *W*[2]) wurden etwa 50 ccm Phosphorsäure von Sirupkonsistenz (spez. Gew. 1,75) in einem Bade von flüssigem Paraffin auf etwa 200° erhitzt. Sodann wurde durch den auf die Wurtzsche Flasche geschmolzenen Tropftrichter, der dicht über dem Boden in einer Spitze endigte, allmählich Alkohol zugeführt. Bei der Entwicklung wurde eine Temperatur von 200 bis 218° eingehalten. Das sich gleich lebhaft bildende Gas wurde durch einen Eiskühler *E* geleitet, um gewisse Verunreinigungen zu kondensieren.

Es schlug sich eine ziemliche Menge einer scharf riechenden Flüssigkeit nieder, die sich nach Newth aus Äther, unzersetztem Alkohol und einer öligen Flüssigkeit zusammensetzte. Nach Trocknung durch konzentrierte Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd wurde das Gas in einer Saletschen Pipette (*S*) aufgefangen, die vorher sorgfältig gesäubert und mit reinem Quecksilber versehen war. Alle Teile des Entwicklungsapparates waren aus Glas und miteinander verblasen, so dass jede Gummiverbindung fortfiel. Das ganze System wurde zu Anfang durch eine Wasserluftpumpe evakuiert und dann ca. vier Stunden durch das sich entwickelnde Gas gespült. Zur Gasanalyse war an den Apparat eine Hempelsche Pipette (S^1)[3]) angeschmolzen, so dass das zu untersuchende Gas während der Gewinnung bequem in diese überführt werden konnte.

[1]) W. Kessler, Inaug.-Diss., Halle 1909, S. 12.
[2]) Fig. 4.
[3]) S. Fig. 4.

Die Absorption durch rauchende Schwefelsäure in der Hempelschen Pipette ging restlos von statten, so dass das benutzte Gas als rein anzusehen war.

VII. Ausführung der Versuche mit Äthylen.

Die Saletsche Pipette S[1]), die das reine Äthylen unter Überdruck enthielt, wurde an den Hauptapparat angeblasen. Nachdem der Quecksilberverschluss V durch Senken der Füllkugel beseitigt worden war, wurden die beiden Glashähne H_1 und H_2 geöffnet und der ganze Apparat bis zur Saletschen Pipette scharf evakuiert. Am folgenden Tage war das Vakuum unverändert. Nun wurde Hahn H_1 geschlossen und H_3 geöffnet, so dass sich das Gas bis H_1 ausdehnen konnte. Darauf wurde durch abwechselndes Schliessen und Öffnen von H_2 und H_1 die allmähliche Füllung des Apparates bis zu annähernd 100 mm Quecksilberdruck bewirkt. Niedrigere Drucke wurden durch Abpumpen mittels der Quecksilberluftpumpe erreicht. Nach der Füllung wurden die Hähne H_1, H_2 und H_3 geschlossen und der Quecksilberverschluss wiederhergestellt; er blieb während der ganzen Versuche bestehen.

In den folgenden Tabellen sind die Resultate der Versuche mit Äthylen zusammengefasst, und zwar bedeutet:

p den Druck des Gases,

u' die Temperatur des Bades,

$u-u'$ den Temperaturüberschuss des Platindrahtes gegen das konstante Bad,

Q die im Platindraht entwickelte und durch Leitung und Strahlung übergeführte Wärmemenge.

[1]) Fig. 3.

S die allein durch Strahlung,

L die allein durch Leitung übergeführte Wärmemenge in Grammkalorien pro Sekunde,

$\frac{L}{u-u'}$ eine der Wärmeleitfähigkeit proportionale Grösse. (vergl. S. 15).

Die allein durch Strahlung übergeführte Wärmemenge ergab sich aus Tabelle I und II.

Tabelle III.

Apparat I. Athylen.

p	Bad: 0°				
	u—u′	Q	S	L	$\frac{L}{u-u'}$
93,7	7,31	0,016836	0,000451	0,016385	0,002242
—	7,85	18015	484	17531	2233
72,8	8,01	18523	495	18028	2251
—	8,41	19330	519	18811	2237
60,9	7,67	17512	473	17039	2222
—	7,23	16483	447	16036	2218
44,8	8,85	20155	546	19609	2216
—	7,81	17742	482	17260	2210
29,8	6,77	15277	418	14859	2195
—	7,91	17927	488	17439	2205
—	6,89	15533	425	15108	2193
—	7,93	17928	489	17439	2199
14,8	7,69	17290	474	16816	2187
—	7,95	17838	490	17348	2182
2,9	6,85	14948	423	14525	2121
—	8,08	17752	498	17254	2135

Tabelle IV.

Apparat II. Äthylen.

p	Bad = 0°				
	u—u′	Q	S	L	$\frac{L}{u-u'}$
93,7	6,17	0,016593	0,000381	0,016212	0,002628
—	6,85	18480	423	18057	2636
72,8	7,76	20907	478	20429	2633
—	8 22	22234	506	21728	2643
60,9	7,15	19305	440	18865	2639
—	7,29	19621	449	19172	2630
44,8	8,65	23149	533	22616	2615
—	7,87	20911	486	20425	2595
29,8	6,80	17978	420	17558	2582
—	7,98	21132	491	20641	2586
—	6,87	18179	424	17755	2584
14,8	7,71	20479	476	20008	2595
2,9	7,04	18236	435	17801	2529
—	8,15	21031	501	20530	2519

Tabelle V.

Apparat I. Äthylen.

p	Bad: Siedendes Wasser				
	u—u′	Q	S	L	L u u′
60,9	7,64	0,030577	0,001180	0,029397	0,003848
44,8	7,74	30962	1194	29768	3846
—	8,22	32976	1260	31716	3858
—	8,26	32990	1265	31725	3842
	8,44	34082	1290	32792	3885
29,8	7,21	28773	1121	27652	3835
—	8,51	34095	1300	32795	3854
14,8	7,17	28533	1115	27418	3824
—	8,54	34097	1304	32793	3840

Tabelle VI.

Apparat II. Äthylen.

p	Bad: Siedendes Wasser				
	u —u′	Q	S	L	L u u′
60,9	7,53	0.035323	0,001164	0,034159	0,004537
—	6,89	32291	1077	31214	4530
44,8	7,80	36473	1209	35264	4521
—	8,25	38576	1265	37311	4523
—	8,28	39306	1281	38025	4538
29,8	7,19	33581	1118	32463	4515
—	8,61	40208	1313	38895	4517
14,8	7,16	33435	1113	32322	4514
—	8,53	39893	1302	38591	4524

Die Werte von $\frac{L}{u-u'}$, welche der Leitfähigkeit proportional sind, gehören nach Schleiermacher zu den Temperaturen $u' + {}^1/_2 (u - u')$. Aus ihnen ergibt sich unter Benutzung der Beziehung $k_t = k_0 (1 + \gamma \cdot t)$ der Temperaturkoeffizient γ.

Temperaturkoeffizient für Äthylen.

Tabelle VII.

Apparat I.		Apparat II.	
p	γ	p	γ
60,9	0,0075086	60,9	0,0074619
44,8	77256	44,8	76192
—	76385	—	76120
—	76491		
29,8	76190	29,8	76392
—	76412	—	76264
14,8	77644	14,8	76722
—	77709	—	75643
Mittel:	0,007665.	Mittel:	0,007599.

Mittelwert aus beiden Apparaten: $\gamma = 0{,}007632$.

Der Temperaturkoeffizient für Äthylen erscheint auffällig gross. Zum Vergleiche ziehe ich die von Winkelmann und Eichhorn gefundenen Werte heran.

Es ist nach Winkelmann[1])

$$\gamma = 0{,}00585,$$

nach Eichhorn[2])

$$\gamma = 0{,}00445.$$

Der Wert von Winkelmann liegt ungefähr in der Mitte zwischen demjenigen Eichhorns und dem, den ich ermittelte. Eichhorns Wert ist etwa $^3/_5$ des in dieser Arbeit erhaltenen[3]). Eine ähnliche Differenz besteht zwischen den von Eichhorn und Schleiermacher bestimmten Temperaturkoeffizienten von Kohlensäure. Schleiermacher[4]) fand für CO_2

$$\gamma = 0{,}00548,$$

Eichhorn[2])

$$\gamma = 0{,}00367.$$

Der letztere Wert ist nur $^7/_{10}$ des ersteren.

Zu bemerken ist, dass Schleiermacher dieselbe Methode gebrauchte, die bei dieser Arbeit in Anwendung kam, während Eichhorn nach Winkelmanns Methode beobachtete. Die Ursache der Differenz in den Resultaten ist ohne genaue Kenntnis auch des anderen Apparates nicht festzustellen.

Mit Hilfe des Temperaturkoeffizienten wurden die Werte von $\frac{L}{u-u'}$ auf $\frac{L_0}{u-u'}$ bezw. $\frac{L_{100}}{u-u'}$ reduziert.

[1]) A. Wüllner, Lehrbuch der Experimentalphysik. 1885. 3. Bd. S. 347.

[2]) Wied. Ann. 1890. Bd. 40, S. 719.

[3]) S. auch Abschn. XI dieser Arbeit.

[4]) Wied. Ann. 1888. Bd. 34, S. 637.

Tabelle VIII.

Apparat I. **Äthylen.**

p	u—u′	$\frac{L_o}{u-u'}$	p	u—u′	$\frac{L_{100}}{u-u'}$
93,7	7,31	0.002181			
—	7,85	2168			
72,8	8.01	2184			
—	8,41	2168			
60,9	7,67	2159	60,9	7,64	0,003739
—	7,23	2158			
44 8	8,85	2144	44,8	7,74	3736
—	7,81	2146	—	8,22	3741
29,8	6,77	2140	—	8,26	3725
—	7.91	2140	—	8.44	3764
—	6,89	2137	29.8	7,21	3732
	7,93	2134	—	8 51	3733
14,8	7,69	2125	14,8	7,17	3722
—	7,95	2118	—	8,54	3719
2,9	6,85	2067			
—	8,08	2071			

Tabelle IX.

Apparat II. **Äthylen.**

p	u—u′	$\frac{L_0}{u - u'}$	p	u — u′	$\frac{L_{100}}{u—u'}$
93,7	6,17	0,002567			
–	6,85	2569			
72,8	7,76	2557			
—	8,22	2563			
60,9	7,15	2569	60,9	7,53	0,004410
—	7,29	2559	—	6,89	4414
44,8	8,65	2532	44,8	7,80	4390
—	7,87	2519	—	8,25	4385
29,8	6,80	2517	–	8,28	4399
—	7,98	2510	29,8	7,19	4394
—	6,87	2518	—	8,61	4373
14,8	7,71	2521	14,8	7,16	4394
2,9	7,04	2463	—	8,53	4381
—	8,15	2443			

Die Werte von

$$\frac{L_0}{u-u'}$$

die in dem Druckintervall von $p = 44{,}8$ mm bis $p = 14{,}8$ mm liegen, zeigen eine merkliche Konstanz. Ihre Mittelwerte sind daher zur Berechnung von k_0 benutzt worden:

App. I.	App. II.
0,0021330	0,0025195.

Nach der Formel

$$k_0 = \frac{L_0}{u-u'} \cdot \frac{ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)}{2\,\pi\,l}$$

erhält man für k_0

App. I.	App. II.
0,000040639	0,000040184

Als Mittelwert ergibt sich aus beiden Apparaten für die Wärmeleitfähigkeit des Äthylens

$$k_0 = 0{,}00004041.$$

VIII. Herstellung des Kohlenoxyds.

In der Wurtz'schen Flasche wurde reine Ameisensäure mittels eines Bades von flüssigem Paraffin mässig erwärmt (60-80°). Sodann wurde durch den Tropftrichter Alkohol hinzugeleitet. Zur Reinigung von Kohlensäure und zur Trocknung ging das sich entwickelnde Gas durch Kalilauge und konzentrierte Schwefelsäure, ferner durch Natronkalk und Phosphorpentoxyd. Auch bei der Herstellung des *CO* waren alle Teile des Apparates miteinander verblasen. Nachdem das durch eine Wasserluftpumpe evakuierte System mit Kohlenoxyd reichlich gespült

war, wurde die Saletsche Pipette gefüllt. Zur Gasanalyse wurde etwa 6 ccm des Gases in der Hempel'schen Pipette über ammoniakalische Kupferchlorürlösung gebracht; es zeigte sich nur ein ganz geringer Rest als nicht absorbiert, der auch bei der nochmaligen Darstellung wieder auftrat. Er erklärt sich nach Hempel[1]) daraus, dass die ammoniakalische Lösung des Kupferchlorürs neben Kupferchlorür etwas Salmiak enthält.

IX. Versuche mit Kohlenoxyd.

Das Kohlenoxydgas wurde in derselben Weise wie das Äthylen in den Apparat gedrückt.
Die Versuche über die Wärmeleitfähigkeit ergaben folgende Resultate.

[1]) W. Hempel, Gasanalytische Methoden, 3. Aufl. 1900. S. 183.

Tabelle X.

Apparat I. **Kohlenoxyd.**

p	Bad: 0°				
	u u´	Q	S	L	L u u´
90,9	5,68	0,016259	0,000351	0,015908	0,002801
74,8	6,70	19168	414	18754	2799
54,9	8,47	24213	521	23692	2797
—	8,99	26063	553	25510	2838
43,9	7 57	21712	467	21245	2807
—	8,03	23150	495	22655	2821
—	6,67	19167	411	18756	2812
—	7,51	21613	463	21150	2816
26,5	8,07	23156	498	22658	2808
—	8,56	24537	527	24010	2805
15,8	8,07	23156	498	22658	2808
—	8,53	24430	526	23904	2802
7,5	7,57	22331	486	21845	2776
—	8,47	24111	521	23590	2785
2,3	6,23	17062	384	16678	2677
—	7,35	20142	453	19689	2679

Tabelle XI.

Apparat II. **Kohlenoxyd.**

p	Bad: 0°				
	u — u′	Q	S	L	$\frac{L}{u - u'}$
90 9	5.68	0,019247	0,000351	0,018896	0,003327
74.8	6.74	22834	416	22418	3326
—	7,54	25523	465	25058	3323
54.9	8,45	28745	521	28224	3340
—	8,97	30544	553	29991	3344
43,9	7.58	25521	467	25054	3305
—	8,03	27353	495	26858	3345
—	6.69	22719	412	22307	3334
—	7,50	25403	462	24941	3326
26,5	8,06	27483	497	26986	3348
—	8,56	29134	527	28607	3342
15,8	8,06	27237	497	26740	3318
—	8,54	29005	526	28479	3335
7,5	8,04	26930	496	26434	3288
2,3	6,36	20211	392	19819	3116
—	7,50	24005	462	23543	3139

Tabelle XII.

Apparat I. **Kohlenoxyd.**

p	Bad: Siedendes Wasser				
	u – u′	Q	S	L	$\frac{L}{u-u'}$
54,9	9,70	0,036216	0,001464	0,034752	0,003583
—	9,88	36865	1489	35376	3581
43,9	9,05	33608	1377	32231	3561
—	9.76	36353	1471	34882	3574
—	8,91	33186	1356	31830	3572
—	8,75	32629	1333	31296	3577
26,5	8,76	32499	1334	31165	3558
—	9,22	34286	1399	32887	3567
15,8	9,03	33604	1372	32232	3569
—	9,65	35848	1458	34390	3564

Tabelle XIII.

Apparat II. **Kohlenoxyd.**

p	Bad: Siedendes Wasser				
	u—u′	Q	S	L	$\frac{L}{u-u'}$
54,9	9,84	0,042810	0,001483	0,041327	0,004200
—	9,96	43157	1500	41657	4182
43,9	9,15	39616	1389	38227	4178
—	9,90	42973	1491	41482	4190
—	9,07	39288	1379	37909	4180
—	8,80	38143	1340	36803	4182
26,5	8,82	38138	1342	36796	4172
—	9,22	40019	1399	38620	4189
15,8	9,19	39706	1393	38313	4169
—	9,69	42275	1463	40812	4212

Der Temperaturkoeffizient des Kohlenoxyds wurde in der gleichen Weise berechnet, wie der des Äthylens.

Temperaturkoeffizient für Kohlenoxyd.

Tabelle XIV.

Apparat I.		Apparat II.	
p	γ	p	γ
54,9	0.002806	54.9	0,002562
—	2622	—	2505
43,9	2668	43,9	2623
—	2647	—	2497
—	2660	—	2491
—	2693	—	2560
26,5	2788	26,5	2464
—	2728	—	2542
15,8	2710	15,8	2558
—	2717	—	2625
Mittel: 0,0027039.		Mittel: 0,0025427.	

Mittelwert aus beiden Apparaten: $\gamma = 0{,}002623$.

Die Werte von $\frac{L}{u - u'}$ sind wiederum mit Hilfe des Temperaturkoeffizienten auf 0^0 bezw. 100^0 umgerechnet.

Tabelle XV.

Apparat I. **Kohlenoxyd.**

p	u — u′	$\frac{L_0}{u-u'}$	p	u—u′	$\frac{L_{100}}{u-u'}$
90,9	5 68	0,002780			
74.8	6,70	2775			
54.9	8 47	2766	54,9	9,70	0,003538
—	8,99	2805	—	9,88	3535
43.9	7 57	2780	43,9	9,05	3519
—	8 03	2792	—	9,76	3529
—	6,67	2788	—	8,91	3531
—	7,51	2788	—	8,75	3536
26,5	8,07	2779	26,5	8,76	3547
—	8,56	2774	—	9,22	3524
15,8	8,07	2779	15.8	9,03	3527
—	8,53	2771	—	9,65	3519
7,5	7,87	2748			
—	8.47	2755			
2.3	6 23	2655			
—	7,35	2653			

Tabelle XVI.

Apparat II. Kohlenoxyd.

p	u — u′	$\frac{L_0}{u-u'}$	p	u — u′	$\frac{L_{100}}{u \quad u'}$
90,9	5,68	0,003302			
74,8	6,74	3297			
—	7,54	3290			
54,9	8,45	3303	54,9	9,84	0,004147
—	8,97	3305	—	9,96	4128
43,9	7,58	3273	43,9	9,15	4129
—	8,03	3310	—	9,90	4136
—	6,69	3305	—	9,07	4131
—	7,50	3294	—	8,80	4134
26,5	8,06	3313	26,5	8,82	4124
—	8,56	3305	—	9,22	4139
15,8	8,06	3283	15,8	9,19	4119
—	8,54	3298	—	9,69	4159
7,5	8,04	3254			
2,3	6,36	3090			
—	7,50	3109			

k_0 wurde aus den Werten des Druckintervalls von $p = 90{,}9$ mm bis $p = 15{,}8$ mm berechnet. Die Mittelwerte von $\frac{L_0}{u - u'}$ waren

App. I.	App. II.
0,0027771	0,0032952.

Als Wärmeleitfähigkeit bei 0° wurde gefunden

App. I.	App. II.
0,000052910	0,000052536.

Der Mittelwert aus beiden Apparaten ist:

$$k_0 = 0{,}00005273.$$

X. Untersuchung der Fehlerquellen.

An den für die Leitfähigkeit des Äthylens und des Kohlenoxyds gefundenen Ziffern sind noch einige Korrektionen anzubringen. Einen gewissen Einfluss auf die Richtigkeit der Resultate musste die Ableitung durch die dünnen Elektroden und durch die Enden des Hauptdrahtes ausüben. Die Berechnung beider Fehlerquellen erfolgte in der von Schwarze[1]) angegebenen Weise. Die Ableitung durch die dünnen Elektroden erheischte eine Verringerung der Leitfähigkeit des $C_2 H_4$ um $^1/_{190}$, des CO um $^1/_{210}$. Die Ableitung durch die Enden des Hauptdrahtes war so geringfügig, dass sie vernachlässigt werden konnte.

Ausserdem war die schlechte Leitfähigkeit des Glases und der Temperatursprung im Gase[2]) an der Glaswand zu berücksichtigen. Beide Fehlerquellen waren nur von geringer Be-

[1]) W. Schwarze, Inaug.-Diss., Halle 1902, S. 28 u. 29.

[2]) Gehrcke, Wärmeleitung verdünnter Gase. Drud. Ann. 2. 1900. S. 102.

deutung. Die erstere hatte eine minimale Vergrösserung der Leitfähigkeit zur Folge, und zwar bei Äthylen um $^1/_{1375}$, bei Kohlenoxyd um $^1/_{1075}$. Die Modifikation, welche durch den Temperatursprung bedingt war, erwies sich von solcher Grössenordnung, dass sie unbeachtet bleiben konnte.

Die endgültigen Werte der Leitfähigkeit bei 0^0 sind demnach:

für Äthylen $k_o = 0{,}0000402$,

für Kohlenoxyd $k_o = 0{,}0000525$.

Winkelmann[1]) fand 1875

für Äthylen $k_o = 0{,}0000395$,

für Kohlenoxyd $k_o = 0{,}0000499$.

Die Werte für $C_2 H_4$ stimmen hinreichend überein, während diejenigen für CO eine grössere Differenz zeigen.

XI. Vergleichung der Ergebnisse mit der Theorie.

Zu Beginn dieser Arbeit ist die Formel angegeben, welche die Theorie zur Berechnung der Leitfähigkeit aufgestellt hat:

$$k = f \cdot \eta \cdot c_v \cdot$$

Es ist darauf hingewiesen worden, welche widerstreitenden Ansichten sich über den absoluten Wert von f gebildet haben. Für ausgeschlossen haben wir gehalten, dass das Verhältnis

$$\frac{k}{\eta \cdot c_v}$$

konstant ist. Vielmehr neigten wir uns der Annahme zu, dass

[1]) Nach der Berechnung von Wüllner: Wied. Ann. 1878, Bd. 4, S. 340. — Die ursprünglichen Werte von Winkelmann (Pogg. Ann. 1875, Bd. 156, S. 527) sind 0,0000414 und 0,0000510. Hiernach ist die Differenz bei CO wesentlich kleiner.

es für verschiedene Gase verschiedene Werte annähme. Am nächsten schien uns Boltzmann den Tatsachen zu kommen, wenn er setzte

$$f = \frac{15}{4} \quad (I)$$

Das Verhältnis der spezifischen Wärmen ist für $C_2 H_4$ 1,24548 für CO 1,40320[1]).

Nach Boltzmann müsste nun sein

$$\text{für } C_2 H_4 : f = 0{,}921$$

$$\text{für } C O : f = 1{,}512.$$

Berechnen wir f aus den Resultaten dieser Arbeit nach der Relation

$$f = \frac{k}{\eta_0 \cdot c_{v_0}}$$

so erhalten wir, wenn wir $\eta_0 = 0{,}000090663$ resp. $0{,}000016892$[2]) und $c_{v_0} = 0{,}27007$ resp. $0{,}17289$ annehmen,

$$\text{für } C_2 H_4 : f = 1{,}642$$

$$\text{für } C O : f = 1{,}798.$$

Es zeigt sich also auch hier die Unzulänglichkeit der Hypothese Boltzmanns. Ob es der Theorie gelingt, eine Brücke über den Zwiespalt zu schlagen, der in Bezug auf den Faktor f zwischen ihr und der Praxis klafft, muss die Zukunft lehren. Am Schlusse dieser Arbeit sind wir nun auch in der Lage, die Differenzen zwischen den Temperaturkoeffizienten des Äthylens von Winkelmann und Eichhorn einerseits und

[1]) Es sind hier und im folgenden für $\frac{cp}{c_v}$ und c_v die Werte von Wüllner gewählt (Wied. Ann. 1878, Bd. 4, S. 321 und Physik.-Chem. Tabellen von Landolt u. Börnstein, 2. Aufl. 1894, S. 340, Taf. 137).

[2]) Für η_0 stellte mir Herr Zimmer die Resultate seiner Beobachtungen freundlicherweise zur Verfügung.

dem hier gefundenen andererseits zu beleuchten. Berechnen wir die Leitfähigkeit bei 100° nach der Beziehung

$$k_{100} = k_0 \ (1 + \gamma \cdot 100),$$

so bekommen wir entsprechend den drei Temperaturkoeffizienten:

$$k_{100\,(W)} = 0{,}0000636,^{1})$$
$$k_{100\,(E)} = 0{,}0000581,$$
$$k_{100} = 0{,}0000709.$$

Bestimmen wir k_{100} aus dem Reibungskoeffizienten nach $k = f\ c_v\ \eta$ unter Beibehaltung des für 0° gefundenen k so ergibt sich, wenn $\eta_{100} = 0{,}0001244$[2]) und $c_{v\,100} = 0{,}35366$ ist,

$$k_{100} = 0{,}0000722.$$

Hieraus ist ohne weiteres ersichtlich, dass Eichhorns Temperaturkoeffizient unbedingt zu klein ausgefallen ist.

XII. Zusammenfassung.

1. Es wurde die Wärmeleitfähigkeit von Äthylen und Kohlenoxyd untersucht.

2. Der Faktor f der theoretischen Formel $k = f \cdot \eta \cdot c_v$ ist für beide Gase verschieden, und zwar ist er grösser beim zweiatomigen CO als beim mehratomigen $C_2 H_4$.

3. Als Temperaturkoeffizient der Wärmeleitfähigkeit des Äthylens ist ein relativ grosser Wert gefunden, der aber dem theoretisch abgeleiteten sehr nahe entspricht.

---

[1]) Wied. Ann. Bd. 4, 1878, S. 340.

[2]) Ebenda. Beobachtet v. Obermayer. Herr Zimmer bestimmte η für tiefe Temp. Nach seinen Versuchen ist $k_{100} = 0{,}0_4726$.

Zum Schlusse ist es mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. E. Dorn, für die freundliche Anregung zu dieser Arbeit und stete Unterstützung bei ihrer Ausführung meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Geboren bin ich Julius Alwin Fritz Wilhelm Krey, am 6. Mai 1882 zu Wittingen (Kreis Isenhagen, Prov. Hannover) als Sohn des Brennereibesitzers Ernst Krey und seiner Ehefrau Bertha geb. Bammel (†). Ich bin preussischer Staatsangehöriger und lutherischer Konfession.

Von Ostern 1888 bis Ostern 1894 besuchte ich die Schule meines Vaterstädtchens, von da bis Ostern 1896 die Bürgerschule in Lüneburg. Meine weitere Schulbildung erhielt ich auf dem Königl. Gymnasium zu Salzwedel, das ich 1903 mit dem Zeugnis der Reife verliess.

Ich studierte sodann Mathematik, Physik, Geographie und Volkswirtschaft, und zwar an den Universitäten: Jena, Strassburg und seit Ostern 1908 Halle a. S. Die mündliche Doktorprüfung bestand ich am 10. Juli 1912.

Im Laufe meines Studiums hörte ich für mein Fachstudium folgende Herren Professoren und Dozenten:

Dorn, Dove, Eberhard, Ebbinghaus, Eucken, Gutzmer, Knorr, Liebmann, Menzer, Philippson, Schenck, Wangerin, Winkelmann.

Allen diesen meinen verehrten Lehrern spreche ich an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aus.

Fig. 1.

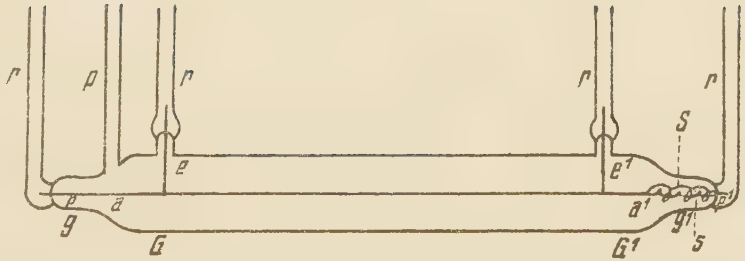


Fig. 2.

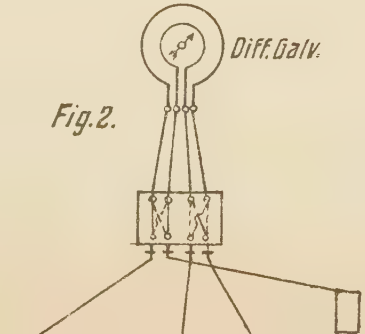
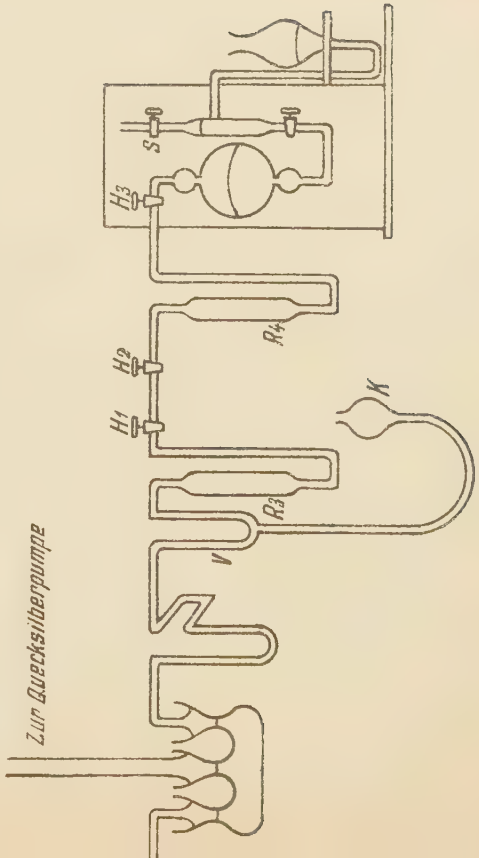


Fig. 3.



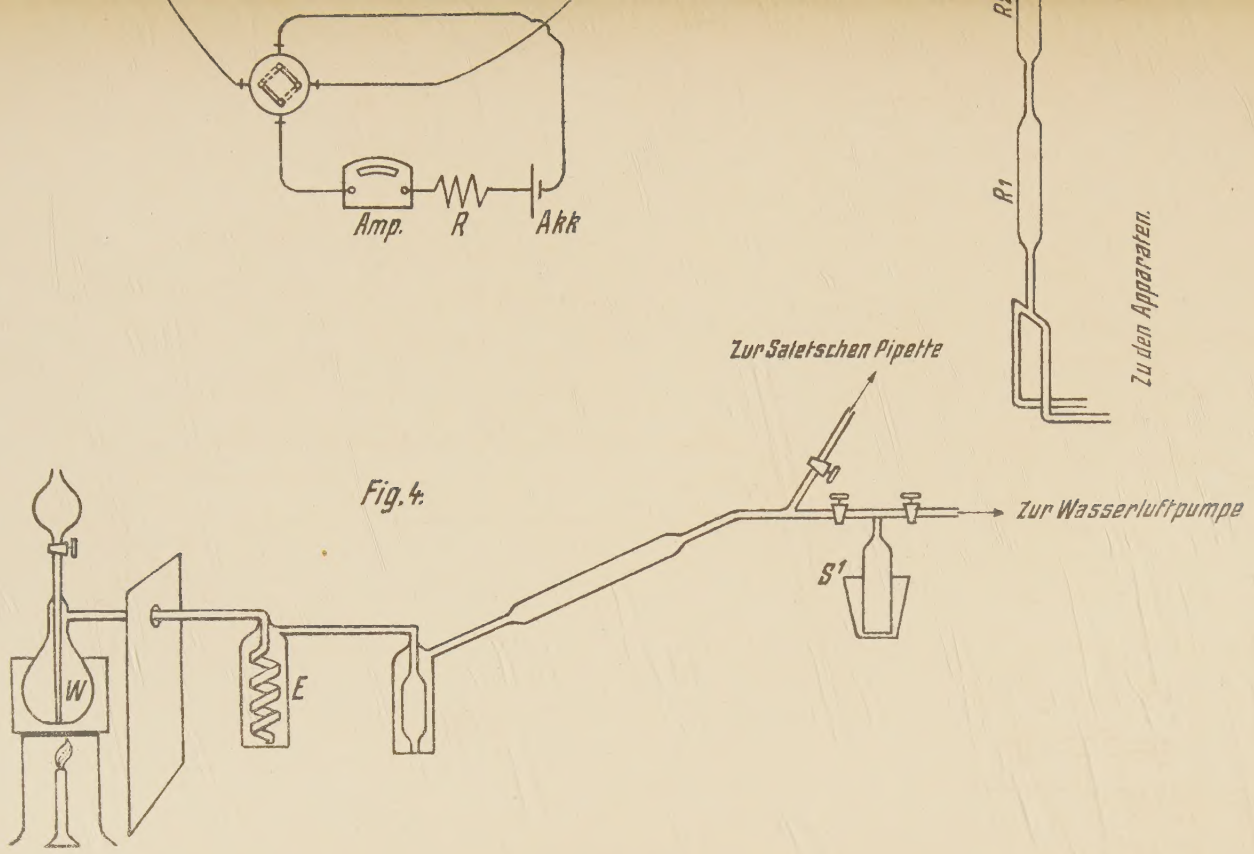

Amp.
R
Akk
R1
Zu den Apparaten.
Zur Saletschen Pipette
Zur Wasserluftpumpe
S1
E
W

Fig. 4.